

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-512336

(P2000-512336A)

(43)公表日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.  
 C 08 F 8/30  
 G 03 F 7/11  
 H 01 L 21/027

識別記号

5 0 3

F I  
 C 08 F 8/30  
 G 03 F 7/11  
 H 01 L 21/30

テーマコード\* (参考)

5 0 3  
5 7 4

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21)出願番号 特願平10-546557  
 (86) (22)出願日 平成10年4月21日(1998.4.21)  
 (85)翻訳文提出日 平成11年10月29日(1999.10.29)  
 (86)国際出願番号 PCT/EP98/02333  
 (87)国際公開番号 WO98/49602  
 (87)国際公開日 平成10年11月5日(1998.11.5)  
 (31)優先権主張番号 08/846, 986  
 (32)優先日 平成9年4月30日(1997.4.30)  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
 LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, SG

(71)出願人 クラリアント・インターナショナル・リミテッド  
 スイス国、CH-4132 ムッテンツ 1、  
 ロートハウスストラーゼ、61  
 (72)発明者 ディング・シュージ  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
 08876 ブランチバーグ、ワインスロップ・ドライブ、9  
 (72)発明者 カンナ・ディネッシュ・エヌ  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
 08822 フレミントン、サトン・ファーム・ロード、7  
 (74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

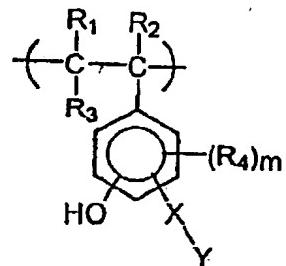
(54)【発明の名称】 光吸収性ポリマー

## (57)【要約】

本発明は反射防止膜としてまたは反射された光りを吸収するフォトレジストにおいて添加物として使用するのに適する新規のポリマーに関する。この新規のポリマーは約180nm～約450nmで吸収する少なくとも1つの染料含有単位および芳香族官能基を有さない少なくとも1つの単位を有している。このポリマーは有機溶剤、好ましくは低毒性の溶剤に溶解するかまたは水と混和し得る他の有機溶剤を含有していてもよい水に溶解し得る。

## 【特許請求の範囲】

1. a) 下記構造の少なくとも1種類の染料単位：



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり、

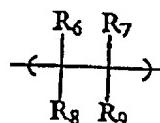
XはN=N、R' C=C R'、R' C=NまたはN=C R'であり、ただし、R'はHまたはアルキルであり、

Yはアリール、アルアルキル、ヘテロ環またはアルキルであり、

mは1～3である。]

および

b) 下記式の少なくとも1種類のコモノマー単位：



[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩、架橋基であるか

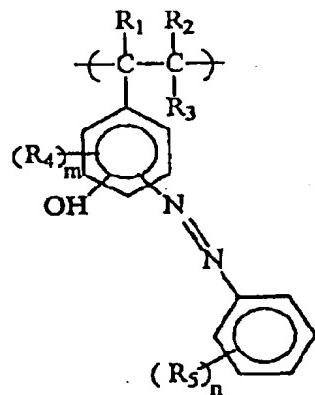
または

R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は結合して酸無水物基を形成する。]

を含有する、フォトリソグラフィーにおける反射防止膜組成物として使用する

のに適するポリマー。

2. 染料単位が以下の構造を有する：



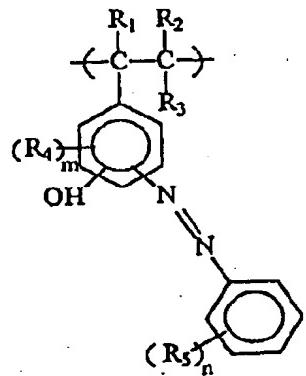
[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>が水素原子、アルキル、アルコキシ、アルキルエーテル、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボシ酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩よりなる群から選択され、

mが1～3であり

nが1～5である。]

請求項1のポリマー。

3. ポリマーが以下の構造の染料単位を有し：



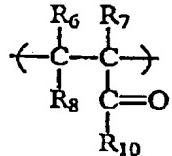
[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>が水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、

カルボン酸エステル、またはカルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩よりなる群から選択され、

mが1～3であり

nが1～5である。]

そしてコモノマー単位が下記の構造を有する：

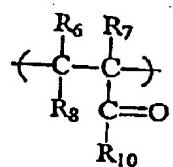


[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>8</sub>およびR<sub>10</sub>が互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩または架橋基である。]

請求項1のポリマー。

4. Yが2-ピリジン、4-ピリジン、安息香酸、アセトフェノン、アセトアニリド、ニトロベンゼン、ベンゼンスルホン酸およびN-(2, 4-ジニトロフェニル)-1, 4-フェニレンジアミンよりなる群から選択される請求項1に記載のポリマー。

5. コモノマー単位が以下の構造を有する：



[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>8</sub>およびR<sub>10</sub>が互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル

、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩または

架橋基である。]

請求項1のポリマー。

6. XがN=Nである請求項1のポリマー。

7. XがN=Nであり、そしてYがヒドロキシベンゼンスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩、ナフタレンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩より成る群から選択される請求項1に記載のポリマー。

8. ポリマーが約2,500~1,000,000の範囲内の重量平均分子量を有する請求項1に記載のポリマー。

9. 金属イオン濃度がそれぞれの金属イオンについて50ppbより少ない請求項1に記載のポリマー。

10. ポリマーが非吸収性でそして非芳香族である1種類以上のビニルモノマーを更に含む請求項1に記載のポリマー。

11. ポリマーが架橋性基を持つ1種類以上のビニルモノマーを更に含む請求項1に記載のポリマー。

**【発明の詳細な説明】****光吸收性ポリマー****発明の背景**

本発明は、光吸收性が、特に反射防止膜組成物において有利である場合に有用であるかまたは光吸收性添加物として有用である新規の光吸收性ポリマーに関する。反射防止性膜剤は反射性基体とフォトレジスト膜との間の薄い層かまたはフォトレジストの頂部の染色されたコーティングのいずれかを形成することによって画像形成に使用される。このような組成物は、特にフォトリソグラフィー技術により半導体デバイスを製造する際に有用である。ポリマーは基体からの光の反射を防止するためにフォトレジストで添加物としても使用できる。

フォトレジスト組成物は、例えばコンピューターチップおよび集積回路の製造における小型化された電子製品の製造のためのマイクロリソグラフィー工程に使用される。一般に、これらの工程では、フォトレジスト組成物のフィルムの薄膜が、最初に基体材料、例えば集積回路の製造に使用されるシリコンウエハーに塗布される。次いで、このコーティングされた基体は、フォトレジスト組成物中の全ての溶媒を蒸発させ、そして基体上に膜を固着させるためにベーキングされる。次に、このベーキングされた基体のコーティングされた表面は、放射線で画像形成露光される。

この放射線露光は、コーティングされた表面の露光された領域における化学的变化を生ずる。可視光線、紫外(UV)線、電子線およびX-線放射エネルギーは、今日、マイクロリソグラフィー工程に通常使用される放射線源である。この画像形成露光の後に、このコーティングされた基体は、フォトレジストの放射線露光された領域または放射線露光されていない領域のいずれかを溶解しそして取り除くために、現像剤溶液で処理される。

半導体デバイスの小型化に対する傾向から、そのような小型化に伴う問題を解決するために複雑なマルチレベルシステムが使用されている。フォトリソグラフィーに吸収性の高い反射防止膜を使用することは、反射性の高い基体からの光の

背面反射に起因する問題を減少するためのより簡単なアプローチである。背面反

射の2つの有害な作用は、薄膜干渉および反射性ノッチング(Reflective notching)である。薄膜干渉により、レジストの厚さの変化に伴い、レジスト膜の全体の光強度の変化によって起こる線幅の微小寸法の変化が起こる。線幅の変化は、スイングレシオ(S)に比例し、そして良好に線幅を制御するために最小化されなければならない。スイングレシオは、下記式

$$S = 4(R_1 R_2)^{1/2} e^{-\alpha D}$$

(式中、

$R_1$ は、レジスト／空気またはレジスト／頂部コート境界面での反射率であり、

$R_2$ は、レジスト／基体境界面での反射率であり、

$\alpha$ は、レジスト光学吸収係数(optical absorption coefficient)であり、そしてDは、膜厚である)

によって定義される。

底部反射防止膜は、フォトレジストを露光するために使用した放射線を吸収することによって作用し、すなわち $R_2$ を減少させ、そしてそれによってスイングレシオを減少させる。反射性ノッチングは、表面特徴(topographic feature)を含む基体にフォトレジストをパターン化する際に、より深刻になり、これはフォトレジスト膜を通る光を散乱させ、線幅を変化させ、そして極端な場合には完全にレジストの失われた領域を形成する。同様に、染色された頂部反射防止膜は $R_1$ を減少させることによってスイングレスオが減少され、その場合には膜が屈折率および吸収特性、例えば吸収波長および強度について最適な値を有する。

これまでに、染色されたフォトレジストが、これらの反射性の問題を解決するために使用されている。しかしながら、染色されたレジストは基体からの反射だけを低減し、実質的にそれを排除するわけではないことが一般に知られている。

さらに、染色されたレジストは、起こりうる染料の昇華およびレジスト膜中の染料の非相溶性とともに、フォトレジストのリソグラフィー性能の低下の原因にもなり得る。スイングレシオをさらに減少させるかまたは排除することが必要な場合には、頂部または底部反射防止膜が反射性の最良の解決を提供する。底部反射防止コーティングはフォトレジストのコーティングの前および露光の前に基体に

塗布される。このレジストは、画像形成露光されそして現像される。次いで、露光された領域内の反射防止膜は、代表的には酸素プラズマ中でエッチングされ、そしてレジストパターンが基体に転写される。反射防止膜のエッチング速度はフォトレジストに比較して高いので、反射防止膜は、エッチング工程の際に極端なレジスト膜の損失なしに、エッチングされる。次いでこの系を画像形成露光されそして現像されて、基体の上にパターンを与える。頂部反射防止膜はヨーロッパ特許出願公開第522,990号明細書、特開平7-153,682号明細書、特開平7-333,855号明細書および1997年3月6日に出願された米国特許出願シリアルNo. 08/811,807号（これは現在放棄された1996年3月7日に出願された仮出願第60/013,007号に基づいて出願されたものである）に掲載されている。これらの文献をここに全文組み入れたものとする。

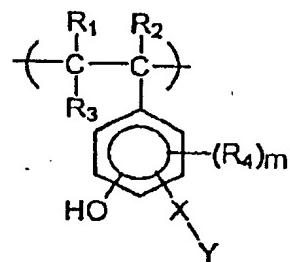
光の吸収のための染料および膜特性を付与する有機ポリマーを含有する反射防止膜は公知である。しかしながら、加熱の間に染料が周囲においてフォトレジスト層に昇華および拡散する可能性があるために、これらの種類の反射防止膜は望ましくない。

ポリマー性有機反射防止膜は、ヨーロッパ特許第583,205号明細書に記載されているように公知であり、この文献をここに全文引用したものとする。しかしながら、ヨーロッパ特許第583,205号明細書に記載されている如き反射防止膜は、有機溶媒、例えばシクロヘキサンおよびシクロペンタノンからキャストされる。有機溶媒を用いた処理の潜在的な危険性という観点から、反射防止膜の固形成分がより毒性の危険の低い溶媒に溶解性であり、かつその溶媒からスピニキャストすることのできる、本発明の反射防止膜組成物が開発された。中でも低い毒性しか有していない、半導体産業で公知である好ましい溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、およびエチルラクテート（EL）である。本発明にとってさらに有利な溶剤は取り扱いおよび運搬の容易なことら水である。本発明の反射防止膜はこれらの低い毒性の溶剤、水または水と水に混和し得る低級アルコール、ケトンまたはエステルとの混合物からキャストできる。

反射防止膜は米国特許第5, 525, 457号明細書および1996年8月16日に出願された米国特許出願シリアルNo. 08/698, 742号、1996年8月16日に出願された米国特許出願シリアルNo. 08/699, 001号および1996年9月30日に出願された米国特許出願シリアルNo. 08/724, 109号に掲載されている。これらの文献をここに全文組み入れたものとする。しかしながら本発明の新規の染色官能基は、下記の特別な種類のモノマーに結合した時に従来技術と著しく相違する本発明を構成する。優れた低毒性の溶剤に溶解する反射防止膜組成物を使用する別の長所は、この同じ溶剤を反射防止膜の縁部ビーズ状物を除くために使用できることおよび、かゝる溶剤がフォトレジストおよびフォトレジスト加工にも使用されるので追加的な危険がなくまた装置的経費が掛からない点である。反射防止膜組成物は良好な溶液安定性も有している。更に反射防止膜とフォトレジスト膜との間に相互混合(intermixing)が存在しない。反射防止塗膜は、レジストから基体への良好な画像転写を可能とする良好な乾燥エッチング特性、および反射性ノッチングおよび線幅変化を避けるための良好な吸収特性を有している。

#### 発明の要旨

本発明はフォトリソグラフィーで反射防止膜としてまたはフォトレジストの添加物として使用するのに適する新規のポリマーに関する。この構成の新規のポリマーは染料官能基を有する少なくとも1つの単位および芳香族基を有さない少なくとも1つの単位を有している。染料官能基は約180nm(ナノメートル)から約450nmの範囲の放射線を強く吸収するものである。本発明のポリマーは以下の構造によって規定される染色されたモノマー単位：



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル

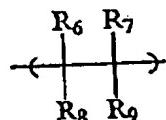
、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり、

XはN=N、R' C=C R'、R' C=NまたはN=CR'であり、ただし、R'はHまたはアルキルであり、

Yはアリール、アルアルキル、ヘテロ環またはアルキルであり、

mは1～3である。]

および少なくとも1種類の下記式の非芳香族コモノマー単位：



[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩、架橋基であるかまたはR<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は一緒に成って酸無水物基を形成する。]

を有している。

ヘテロ環はヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄またはそれらの組合せを含有する5～7の環員数の環である。

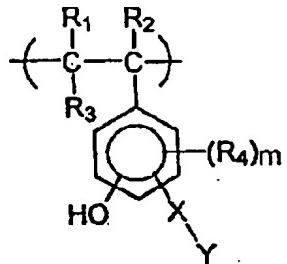
新規のポリマーは、有機溶剤、好ましくは毒性が低くそして良好な塗布性および溶解性を有する溶剤に溶解するので特に有用である。毒性が低くそして本発明のポリマーを溶解するのに有効でもある周知の有機溶剤には、他の低毒性溶剤も単独でまたは混合物として使用できるとはいえども、PGME、PGMEAまたはELを選択するのが有利である。本発明の他の実施態様においては、新規のポリマーは水または水と他の水混和性の低級アルコール、ケトンまたはエステルとの混合物に有利に溶解する。

#### 本発明の詳細な説明：

反射防止膜としてまたはフォトレジストの添加物として使用するのに適する本

発明のポリマーは染料官能基を持つ少なくとも1つの単位および芳香族基を含有しない少なくとも1つの単位を有しており、そして得られるポリマーは180 nm～約450 nmの範囲の波長を有する紫外線を強く吸収する。

使用可能な染色されたモノマー単位の有利な種類は次の構造で規定される：



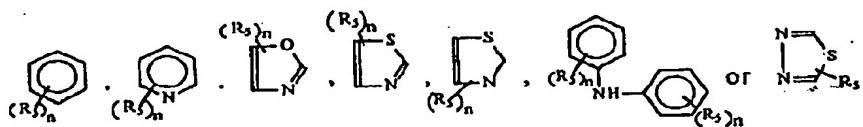
[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり、

XはN=N、R' C=C R'、R' C=NまたはN=CR'であり、ただし、R'はHまたはアルキルであり、

Yはアリール、アルアルキル、ヘテロ環またはアルキルであり、

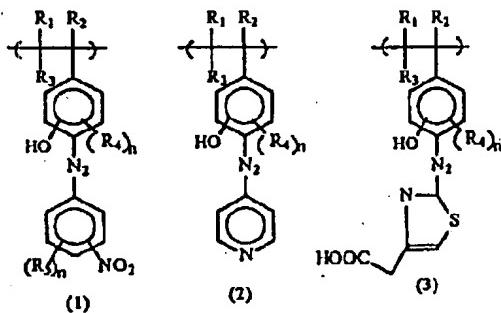
mは1～3である。]

染料発色団の化学構造は適切な吸収性、エッティング特性および毒性の低い溶剤への溶解性、特に水溶性を提供するものであることが重要である。本発明におけるこの吸収性はXおよびY基を介してフェノール性部分に共役的に結合することで与えられる。Xは以下の基から選択することができる：N=N、R' C=C R'、R' C=NまたはN=CR'、ただし、R'はHまたはアルキルである。Yは所望の吸収性、エッティング特性および溶解性を与えるために場合によっては選択することができる。あらゆる有機基である。Yとして機能し得る基の例には以下のものがある：



[式中、R<sub>5</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、エーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり；そしてnは1～5である。]

更に有利な染料単位は以下のものでもよい：



上の規定およびこの明細書を通して、アルキルは所望の炭素原子数および原子価を持つ直鎖状または枝分かれしたアルキル基を意味する。更にアルキルは单環、二環、三環等であり得る脂環式基を包含する。適する直鎖状アルキル基にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等を包含し、枝分かれしたアルキル基はイソプロピル、イソ-または第三ブチル、枝分かれしたペンチル、ヘキシリル、オクチル等を包含し、環状または多環アルキル基を使用してもよい。更にR<sub>4</sub>はフェニル部分に融合した脂環でもよく、かかる系の例にはテトラリンの誘導体がある。ここに挙げる通り、環状アルキル基はアルキル、アルコキシ、エステル、水酸基またはハロゲン基で置換されていてもよい。

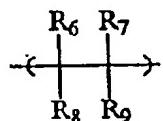
本発明の範囲に入ると思われる他のアルキル置換基には二価の基、例えばメチレン、1, 1-または1, 2-エチレン、1, 1-、1, 2-または1, 3-ブ

ロピレン等があり；二価の環状アルキル基には1, 2-または1, 3-シクロペンチレン、1, 2-, 1, 3-または1, 4-シクロヘキシレン等がある。

アリール置換基には非置換のアリール、またはアルキル、アルコキシ、水酸基、エステルまたはハロゲン基で置換されたアリール基、例えばフェニル、トリル、ビスフェニル類、トリフェニル類、フェニレン類、ビフェニレン類、ナフタレン類、アントラセン類等がある。弗素化アルキル基は直鎖状でもまたは岐分かれしていてもよく、トルフルオロメチル、1, 1, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチルおよび1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロブチルがある。アルコキシ置換基には中でもメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、第三ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノナニルオキシ、デカニルオキシ、4-メチルヘキシルオキシ、2-プロピルヘプチルオキシ、2-エチルオクチルオキシ、フェノキシ、トルイルオキシ、キシリルオキシ、フェニルメトキシがある。

他に特別に規定が無い限り、アルキルはC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルであり、アリールは1～3個の芳香族環のものであり、ハロゲンは塩素、弗素または臭素でありそしてカルボン酸はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルまたはアリールカルボン酸である。

染色されたポリマーは染料モノマーの他に、他のモノマーまたは芳香族基を含有していないモノマーを有している。大きい芳香族度は反射防止膜にとって望ましくない。何故ならばそれはフォトレジストの関係ではエッチング率を増加させそしてそれ故にエッチング工程の間の選択率を低下させる。ポリマーは染色されたモノマーの他に以下の構造の単位を有してもよい：



[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル

、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩、架橋基であるかまたは

R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は一緒に成って酸無水物基を形成する。】

特にポリマーはアクリル酸またはそのエステル、メタクリル酸またはそのエステル、無水マレイン酸、酢酸ビニル、ビニルエーテル、アクリルアミド、ビニルカルボン酸、ビニルアルコールまたはビニルスルホン酸であるコモノマーから誘導され得る。これらのモノマーの1種類以上をポリマーに組み入れてもよい。使用可能な特別なモノマーはメチルメタクリレートである。選択されるコモノマーは酸、潜在的酸または熱の存在下にポリマーを架橋できる架橋性基を有してもよい。親水性置換基を持つコモノマーには例えば酸またはその塩があり、そして水溶性を高めるのに使用できる追加的なコモノマーには例えばビニルエーテル類、無水マレイン酸、無水フマル酸、ビニルピロリドン類およびアクリルアミド類がある。親水性基はO (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—(CH<sub>2</sub>)—OH、O (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—OH、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—OH (n=1~4)、COO (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキル、COO X、SO<sub>3</sub> X (ただしXはH、アルカリ金属、アンモニウムまたはアルキルアンモニウム) およびCONHCH<sub>2</sub> OHで表すことができる。

新規のポリマーは染色されたモノマーとコモノマーとを反応させまたはヒドロキシスチレンのコポリマーと適当な反応剤とを反応させて本発明の染色されたポリマーを得ることで誘導できる。例えば、ポリ(4-ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)はジアゾニウム化合物と反応して所望のポリマーをもたらす。

染色されたポリマーの最終的化学構造はこれらの種類のモノマー単位および意図する用途にとって望ましい性質を与えるモノマー単位比によって最適化される。例えば吸収波長、吸収の強さ、溶解特性、反射率、エッティング特性および塗膜特性は反射防止塗膜の性能に作用する重要なパラメータである。反射防止塗膜のポリマーの波長は放射線の波長に適合している。一般にその波長は180 nm~450 nm、好ましくはg ラインおよびi ライン露光ではそれぞれ436 nmおよび365 nmであり、KrF レーザーでは248 nmでありそしてArF レーザーでは193 nmである。広いバンドの露光装置は広い波長範囲にわたって吸収するポリマーを必要とする。強く吸収するポリマーは効果的な反射防止塗膜と

して作用するフォトレジスト中に背面反射する光を妨げる。コモノマーおよび置換基の選択はポリマーの反射率およびフォトレジスト中への背面反射を最小にするのに最適である吸収波長および一強度を考慮する。更に強い吸収のポリマーは、最良な画像転写(image transfer)を得る様に、フォトレジストの真下で使用すべき薄い塗膜を考慮する。低毒性の溶剤、例えばPGMEA、PGMEまたはELおよび特に水への着色ポリマーの溶解性は本発明の別の重要な性質である。更にポリマー上の置換基の帶電はポリマーの溶解性を最も効果的にする。

重合に使用される方法はビニルポリマーを重合する当業者に知られるあらゆるもの、例えばイオナーまたは遊離基重合でもよい。生成されるポリマーの構造は交互ー、ブロックーまたはランダム共重合体で構成されていてもよい。ポリマーの重量平均分子量は約2,500～約1,000,000の範囲にある。

染料含有モノマーのモル%は最終ポリマー中の約5～90の範囲であり、コモノマーまたはコモノマ一群のモル%は約10～約95の範囲にある。更にポリマーはポリマーの製造の合成段階からの未反応の前駆体および／またはモノマーを含有していてもよい。染料官能基は重合前にモノマー中に導入するかまたは重合後のフェノール性懸垂基と反応させてもよい。

反射防止膜組成物は本発明のポリマーおよび適する溶剤または溶剤混合物を含有している。その他の成分、例えばモノマー性架橋剤、モノマー性染料、低級アルコール、架橋促進用添加物、表面の均展剤、接着性付与剤、消泡剤等を塗膜の性能を向上させるために添加してもよい。架橋剤の例には以下のものがあるが、これらに制限されない：メラミン類、グリコルリル(glycoluril)、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシおよびエポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネートおよびジビニルモノマー。架橋剤を含有する反射防止膜剤溶液に添加できる架橋促進助剤には酸類、例えばp-トルエンスルホン酸および潜在的酸、例えば2,1,4-または2,1,5-ジアゾナフトキノン類がある。モノマー性染料は反射防止膜剤に添加してもよく、その例にはスーダンオレンジ(sudan orange)、2,4-ジニトロナフトール、クルクミン、クマリン等がある。

反射防止膜の吸収は、染料官能性の置換基を適当に選択することによってある波長または波長範囲にとって最適化することができる。電子求引性または電子供

与性である置換基を使用すると、吸収波長がそれより長い波長またはより短い波長に一般に移動する。更に反射防止性ポリマーの特に有利な溶剤への溶解性はモノマーの置換基を適切に選択することによって調整することができる。

反射防止膜組成物のポリマーは、溶液の総重量の約1%～約30%の範囲内に存在する。使用される正確な重量はポリマーの分子量および所望の塗膜厚さに左右される。混合物としてまたは単独で使用される使用可能な代表的溶剤にはPGME、PGMEA、EL、シクロペントノン、シクロヘキサンおよびγ-ブチロラクトンがあるが、PGME、PGMEAおよびELまたはそれらの混合物が特に有利である。低毒性で良好な被覆性および溶解性を持つ溶剤が一般に有利である。本発明の他の実施態様は、水に溶解するかまたは水と混和し得る低級アルコール、ケトン類またはエステルと水との混合物に溶解するポリマー組成物である。低級アルコールまたはエステルの例にはエタノール、イソプロパノール、酢酸ブチルおよびアセトンがある。

反射防止性膜は基体の一番上に塗布されそして更に乾燥エッティングに付されるので、膜は十分に低い金属イオン濃度および半導体ディバイスの性質にマイナスの影響を及ぼさない純度であると考えられる。ポリマー溶液をイオン交換器に通す処理、濾過および抽出処理は金属イオンの濃度を減少させそして粒子を減らすために使用してもよい。

反射防止性膜組成物は当業者に熟知された技術、例えば浸漬、スピンドルティングまたは噴霧塗装を用いて基体に塗布される。反射防止膜の厚さは約0.1μm（マイクロメーター）～約1μm（マイクロメーター）の範囲内である。更にこの膜は溶剤を除去しそして場合によっては架橋を引き起こすために、ホットプレートまたは対流オーブンで加熱しそして反射防止膜とフォトレジストとの間の相互混合を防止するために反射防止膜を不溶性とする。

反射防止膜上にコーティングされるフォトレジストは、フォトレジスト中の光活性化合物の感度が反射防止膜のそれと適合することを条件に、半導体産業に使用されるいずれの種類のものであってもよい。

現在、二種類のフォトレジスト組成物があり、それはネガ型とポジ型である。ネガ型フォトレジスト組成物が放射線に画像形成露光されると、放射線で露光さ

れたレジスト組成物の領域は現像溶液に対して溶解性が低くなり（例えば架橋反応が起こる）、一方でフォトレジストコーティングの非露光領域はそのような溶液に対して比較的溶解性のままである。従って、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理することにより、フォトレジストコーティングの非露光領域が取り除かれ、そしてコーティングにネガ型イメージが生じる。これによって、フォトレジスト組成物が付着している、その下にある基体表面の所望の部分が裸出する。

他方で、ポジ型フォトレジスト組成物が放射線に画像形成露光されると、放射線で露光されたフォトレジスト組成物の領域は、現像剤溶液に対してより溶解性になり（例えば転移反応が起こる）、一方で露光されていない領域は現像剤溶液に対して比較的不溶性のままである。従って、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理することにより、コーティングの露光された領域が取り除かれ、そしてフォトレジストコーティングにポジ型イメージが生じる。ここでも、下にある基体表面の所望の領域が裸出する。

ポジ型フォトレジスト組成物は、現在ネガ型レジストよりも支持されている。というのも、前者は一般に良好な解像能力およびパターン転移特性を有しているからである。フォトレジスト解像度は、レジスト組成物が露光および現像の後に高度のイメージエッジアキュイティーでフォトマスクから基体へ転移することができる最も小さなフィーチャーとして定義される。今日の多くの製造工程では、1ミクロン未満の単位のレジスト解像度が必要である。さらに、現像されたフォトレジスト壁面が基体に対してほぼ垂直であることもほとんど常に望まれる。レジストコーティングの現像領域と非現像領域との間のこのような境界は基体へマスクイメージの正確なパターン転移を移す。小型化に対する要求からデバイスの微小寸法が減少しているので、これはさらに重要になってきている。

ノボラック樹脂および光活性化合物としてのキノンジアジド化合物を含有するポジ型フォトレジストは、この分野で公知である。ノボラック樹脂は、代表的には酸触媒、例えばシュウ酸の存在下に、ホルムアルデヒドと一種またはそれ以上の多置換されたフェノール類とを縮合させることによって製造される。光活性化合物は、一般にマルチヒドロキシフェノール性化合物とナフトキノンジアジド酸またはその誘導体とを反応させることによって得られる。これらの種類のレジス

トの感度は、代表的には350 nm～440 nmの範囲である。

約180 nm～約300 nmの範囲の短い波長に感度のあるフォトレジストも使用することができる。これらのレジストは、約248 nmで敏感であり、一般にポリヒドロキシスチレンまたは置換されたポリヒドロキシスチレン誘導体、光活性化合物および任意の溶解性抑制剤(*dissolution inhibitor*)を含有する。以下の文献が、使用されるフォトレジストの種類を例示しており、そして参考としてここに取り込まれる：米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,069,997号明細書および米国特許第5,350,660号明細書。同様に約193 nmに敏感なレジストも使用できる。

底部反射防止膜組成物として使用した時にこの組成物は基体の上に膜を形成するためには、コーティング溶媒を取り除き、そして膜がフォトレジストのコーティング溶液または水性アルカリ性現像剤に溶解しないようにホットプレートまたは対流オーブンで十分に高い温度で十分に長い時間加熱する。縁部ビーズ状物の除去剤を、当業者の熟知する方法を使用して基体の縁部を掃除するために塗布してもよい。好ましい範囲の温度は、約70°C～約250°Cである。温度が70°C未満である場合には、溶媒の損失が不十分であるかまたは架橋の程度が不十分となり、250°Cを越える温度では、ポリマーが化学的に不安定になる。次いで、フォトレジストのフィルムが、反射防止膜の頂部にコーティングされ、そして実質的にフォトレジスト溶媒を取り除くためにベーキングされる。このフォトレジストは、画像形成露光され、そして処理されたレジストを取り除くために水性現像剤で現像される。現像の前および露光の後に、任意の加熱段階をこの工程に取り込むことができる。フォトレジストのコーティングおよび画像形成の工程は当業者に公知であり、使用される特定の種類のレジストに対して最適化される。次いで、パターン化された基体は、エッチングマスクとして作用するフォトレジストを残して、反射防止膜の露光された部分を取り除くために好適なエッチングチャンバーで乾燥エッチングすることができる。

相互混合を避けるために反射防止膜とフォトレジストの間に中間層を配置することができ、これは本発明の範囲内にあると考えられる。この中間層は、溶媒からキャスティングされた不活性ポリマーであり、このポリマーの例はポリスルホ

ンおよびポリイミドである。

以下の特定の実施例は本発明の組成物の製造および使用方法を詳細に説明するものである。しかしながら、これらの実施例は、本発明の範囲をどのようにも限定または制限するものではなく、そして本発明を実施するために独占的に使用しなければならない条件、パラメーターまたは値を提供するものとして解釈されるべきではない。

#### 実施例1：

##### ジアゾ化反応：

4-アミノアセトアニリド(0.035モル、5.25g)を17.5mLの6NのHClと室温で30分混合し、次いで0°Cに冷却する。この懸濁溶液に冷たい亜硝酸イソブチル(0.039モル、4.02g)を滴加する。この溶液を過剰の亜硝酸エステルの存在下に0~5°Cで1時間攪拌する。その際、亜硝酸エステルの存在は沃化カリウム-澱粉紙の暗色によって指示される。次いで過剰の亜硝酸エステルを1mLの10重量%濃度スルファミン酸水溶液で中和しそしてジアゾニウム塩溶液をカップリング反応のために0°Cに維持する。

##### カップリング反応：

7.70g(0.035モル)のポリ-4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(PHS-MMA)を含有する冷却された200mLのテトラヒドロフラン(THF)に10mLの10%濃度水酸化ナトリウムおよび100mLの水を添加する。PHS-MMAが最初に沈殿し、次いでTHF/水-混合溶剤中に再溶解する。溶液のpHは約13.5である。上で得られたジアゾニウム塩溶液を、25%濃度テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液の添加によってpH10.8~13.5に維持している間に10°Cより下でPHS-MMA溶液に滴加する。10°Cで1時間攪拌した後にポリマーが、10mLの濃厚なHClを含有する800mLの水に沈殿し、これを濾過しそして減圧オープンで乾燥する。反応したポリマーのエチルラクトエート中の紫外線可視分光分析で358nmに $\lambda_{max}$ を示す。

#### 実施例2：

##### ジアゾ化反応：

4-アミノ安息香酸エチル（0.035モル、5.78g）を17.5mLの6NのHC1と室温で30分混合し、次いで0℃に冷却する。この懸濁液に冷たい亜硝酸イソブチル（0.039モル、4.02g）を滴加する。この溶液を過剰の亜硝酸エステルの存在下に0～5℃で1時間攪拌する。その際、亜硝酸エステルの存在は沃化カリウム-澱粉紙の暗色によって指示される。次いで過剰の亜硝酸エステルを1mLの10重量%濃度スルファミン酸水溶液で中和しそしてジアゾニウム塩溶液をカップリング反応のために0℃に維持する。

#### カップリング反応：

7.70g（0.035モル）のPHS-MMAを含有する冷却された100mLのTHFに約5mLの10%濃度水酸化ナトリウムおよび50mLの水を添加する。PHS-MMAが最初に沈殿し、次いでTHF／水-混合溶剤中に再溶解する。溶液のpHは約13である。上で得られたジアゾニウム塩溶液を、25%濃度TMAH水溶液の添加によってpH10.0～10.5に維持している間に10℃より下でPHS-MMA溶液に滴加する。別の80mLのTHFを反応の間に添加しそして反応混合物を二つの相に分離する。10℃で1.5時間攪拌した後にpHを濃厚なHC1の添加によって1.3に調整する。次いでこのポリマーを1600mLの水に沈殿させ、これを濾過しそして減圧オーブンで乾燥する。反応したポリマーのEL中での紫外線可視分光分析で331nmに $\lambda_{\max}$ を示す。

#### 実施例3～9

実施例1および2に記載した一般的製法を使用して合成されたPHS-MMAベースのアゾ染料およびこれら染料の $\lambda_{\max}$ を表1に示す：

表1：

実施例	原料アニリン	$\lambda_{\max}$ (nm)
3	1-アミノ-4-ナフタレンスルホン酸	380
4	2-アミノテトラフタル酸	330
5	4-アミノアセトフェノン	335
6	4-アニシリド	354
7	N-(2,4-ジニトロフェニル)-1,4-フェニレンジアミン	303
8	2-アミノ-4-(エチルスルホニル)フェノール	389
9	4-ニトロアニリン	399

実施例 10 :ジアゾ化反応 :

スルファニル酸 (0.05モル、8.66g) を18.2mLの25%濃度TMAH水溶液に溶解し、次いで0~5°Cに冷却する。この溶液に7.0mLの冷たい亜硝酸t-ブチル (0.06モル) を添加し、次いで6NのHCl (0.10モル、16.7mL) をゆっくり添加する。得られるジアゾニウム塩をこの溶液に懸濁させ、1時間攪拌しそして次にカップリング反応のために0°Cに維持する。

カップリング反応 :

PHS-MMA (0.05モル、11.0g) を50mLのTHFおよび50mLの水に溶解した溶液に30mLの25%濃度TMAH水溶液を添加する。PHS-MMAが最初に沈殿し、次いでゆっくり再溶解する。この溶液のpHは約1.4である。上で得られたジアゾニウム塩溶液を、PHS-MMA溶液に10°Cより下でゆっくり添加する。別の13mLのTMAH溶液を反応の間添加して、約10~11のpHを維持しそして反応の終わりにpHを7.5に調整する。10°Cで1時間攪拌した後にポリマーを1000mLのエタノールに沈殿させそして濾過する。ポリマーの水中での紫外線可視分光分析で330nmに $\lambda_{\max}$ を示す。

実施例1 1ジアゾ化反応：

4-アミノ安息香酸（0.10モル、13.7g）を41.7mLの6NのHClに室温で30分懸濁させ、次いで0°Cに冷却する。この懸濁液に冷たい亜硝酸t-ブチル（0.11モル、12.9mL）を滴加する。反応混合物を0~5°Cで1時間攪拌する。ジアゾニウム塩は水に溶解して透明な溶液とする。これをカップリング反応のために0°Cに維持する。

カップリング反応：

PHS-MMA（0.10モル、22.0g）を100mLのTHFおよび50mLの水に溶解した溶液に50mLの25%濃度TMAH水溶液を添加する。PHS-MMAが直ちに沈殿し、次いでゆっくり再溶解する。この溶液のpHは約1.4である。上で得られたジアゾニウム塩溶液を、PHS-MMA溶液に10°Cより下でゆっくり添加する。その間にpH値を別の25%濃度TMAH水溶液の添加によって1.0~1.1に維持する。10°Cで2時間攪拌した後にポリマーを1300mLの30%エタノールに沈殿させ、濾過しそして減圧オーブンで乾燥する。ポリマーのエチルラクトエート中の紫外線可視分光分析で330nmにλ<sub>max</sub>を示す。

実施例1 2ジアゾ化反応：

50mLの水に3-アミノ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸一水和物（0.05モル、10.30g）、TMAH（25%濃度水溶液、0.05モル、18.2mL）および亜硝酸ナトリウム（0.06モル、4.07g）を順次、添加する。この溶液を0°Cに冷却し、次いで冷たい6NのHCl溶液（0.10モル、16.7mL）にゆっくり添加する。0~5°Cで1時間攪拌した後に、スルファミン酸溶液を過剰の亜硝酸塩を中和するために添加する。ジアゾニウム塩溶液をカップリング反応のために0°Cに維持する。

カップリング反応：

PHS-MMA（0.05モル、11.0g）を100mLのエタノールおよび100mLの水に溶解した溶液に25mLの25%濃度TMAH水溶液を添加

する。P H S -M M Aが最初に沈殿し、次いでゆっくり再溶解する。この溶液のp Hは約1.5である。上で得られたジアゾニウム塩溶液を、P H S -M M A溶液に10°Cより下でゆっくり添加する。反応混合物を更に1時間10°Cで攪拌する。ポリマーの水中での紫外線可視分光分析で367nmにλ<sub>max</sub>を示す。

### 実施例13

実施例1に記載した4.29gのポリマー染料を64.90gのE Lに溶解する。これに0.65gのCYMEL<sup>(R)</sup> 303(架橋剤: Cytec Industries Incから入手)および0.08gのCycat<sup>(R)</sup> 296-9(有機酸: Cytec Industries Incから入手)を添加する。この溶液を0.2μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターで濾過し、いくつかの10.16cm(4")シリコンウェハーにスピンドルコーティングして均一な膜を得、そしてホットプレートで175°Cで60秒間ベーキングする。このコーティングしたウェハーを、PGMEAおよびELにそれぞれ20秒間、そしてAZ<sup>(R)</sup> 300MF-TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporationから入手)に40秒間浸漬する。スピンドル乾燥した後に、いずれの場合にも膜厚の変化は観察されなかった。

### 実施例14

実施例2に記載した4.00gのポリマー染料を53.07gのPGMEAに溶解した溶液に、0.41gのCYMEL<sup>(R)</sup> 303(架橋剤: Cytec Industries Incから入手)および0.048g Cycat<sup>(R)</sup> 600(有機酸: Cytec Industries Incから入手)を添加する。この溶液を0.2μmのPTFEフィルターで濾過し、いくつかの10.16cm(4")シリコンウェハーにスピンドルコーティングして均一な膜を得、そしてホットプレートで175°Cで60秒間ベーキングする。次いでこのコーティングしたウェハーを、PGMEAおよびELにそれぞれ20秒間、そしてAZ<sup>(R)</sup> 300MF-TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporationから入手)に40秒間浸漬する。スピンドル乾燥した後に、いずれの場合にも膜厚の変化は観察されなかった。

### 実施例15

実施例13および14に記載した染色されたポリマー溶液を、10.16cm(4")シリコンウェハーにスピンドルコーティングし、次いでホットプレートで17

0°Cで60秒間ベーキングし、2000Åの厚さにした。次いで、被覆されたこのウエハーを、AZ<sup>(R)</sup> 7805 (Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave. Somerville, NJ 08876から入手される) でスピンドルコーティングし、そして90°Cで60秒間ベーキングする。10.16cm(4")シリコンウエハーを5000ÅのAZ<sup>(R)</sup> 7805フォトレジストでコーティングし、90°Cで60秒間ベーキングしそして参考として使用した。0.2μm~1.2μmの色々なラインサイズを有するレチカルを使用してNIKON<sup>(R)</sup> 0.54NA i-線ステッパーでこれらのウエハーを画像形成露光しそして2mJ/cm<sup>2</sup>の線量増分および0.2μmの焦点増分で15×21焦点/露光マトリックスを用いて露光する。露光されたウエハーを、110°Cで60秒間ベーキングし、そしてAZ<sup>(R)</sup> 300MF-TMAH現像剤で35秒間パドル現像した。これらのウエハー上に形成されたレジストパターンを、Hitachi<sup>(R)</sup> S-4000電界放出走査電子顕微鏡で評価した。表2は、反射防止膜のないむき出しのシリコンウエハー上のAZ<sup>(R)</sup> 7805フォトレジストに対する本発明による反射防止膜のあるAZ<sup>(R)</sup> 7805フォトレジストの比較を示す。

表2

サンプル	DTP(mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度	定在波
実施例13	170	0.32μm	なし
実施例14	152	0.30μm	なし
反射防止膜なし	195	0.38μm	顕著

DTPは、ドーストゥープリント(dose to print)である。

本発明による反射防止膜のサンプルは、解像度を明らかに改善し、定在波を抑制しそして匹敵する感光性を維持している。

#### 実施例16

### スイングレシオ低減テスト

フォトレジストのスイングレシオは、半導体デバイス製造に一般的に直面する反射性の高い基体または表面特徴上のフォトレジストパターンの線幅変化に密接に関係している。スイングレシオが低ければ低いほど、反射性基体または表面特徴上の線幅制御が良好になる。スイングレシオは、以下の式によって計算される

$$\text{スイングレシオ} = (\text{E}_{\max} - \text{E}_{\min}) / ((\text{E}_{\max} + \text{E}_{\min}) / 2)$$

式中、 $\text{E}_{\max}$ および $\text{E}_{\min}$ は、定在波の最高値および最低値でのレジスト厚のドーズトゥークリア（dose-to-clear）に相当する。

現像後にレジスト膜をクリアるために必要な線量をレジスト厚の関数としてプロットすることによってスイング曲線が生じた。

複数の 1.0. 1.6 cm (4") ウエハーを実施例 1.3 および 1.4 の反射防止膜剤でコーティングし、170°C で 60 秒ベーキングし、次いで MIT-Flexifab (R) コーターで AZ (R) 7805 フォトレジストをコーティングし、60 秒間 90°C のソフトベーキング温度を使用して膜厚を 0.5 μm から 0.9 μm とした。2 mJ/cm² の線量増分で 11 × 11 露光マトリックスを印刷するためにレチクルとしての透明の石英を使用しおよびステッパーを誘導するプログラムを使用して、NIKON (R) 0.54NA i-線ステッパーで、これらのウエハーを画像形成露光する。

次いで 110°C で 60 秒間ベーキングし、そして Opti-track (R) コーティングトラック上で AZ (R) 300MF-TMAH 現像剤で 35 秒間パドル現像した。膜をクリアにするために必要な最低の線量を、対応するレジスト厚の関数としてプロットした。正弦曲線を得る。これはスイング曲線とも称される。

各反射防止膜のスイングレシオは上記の式で算出する。スイングレシオ低下率 (%) は次の式で算出される。

AZ<sup>(R)</sup> 7800のスイングレシオ反射防止膜上でのAZ<sup>(R)</sup> 7800のスイングレシオ  
スイング低下率% = \_\_\_\_\_

AZ<sup>(R)</sup> 7800のスイングレシオ

表3:

反射防止膜ポリマー	スイング低下率 (%)
反射防止膜なし	0
実施例13	88.87
実施例14	90.26

表3には、本発明による反射防止膜がホトレジスト試験のスイングを効果的に低下させることができることが明らかに示されている。

#### 実施例17:

実施例10に記載した2.29gのポリマー染料を43.0gの水に溶解した溶液に、1.14gのCYMEL<sup>(R)</sup> 373（架橋剤：Cytec Industries Inc. から入手）および0.16gのCycat<sup>(R)</sup> 600（有機酸：Cytec Industries Inc. から入手）を添加する。この溶液を0.2μmのナイロンフィルターで濾過し、10.16cm(4")シリコンウェハーにスピンドルコーティングして均一なコーティングを得、そしてホットプレートで200°Cで60秒間ベーキングする。次いでこのコーティングしたウェハーを、PGMEAおよびELにそれぞれ20秒間、そしてAZ<sup>(R)</sup> 300MF-TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporationから入手)に40秒間浸漬する。スピンドル乾燥した後に、いずれの場合にも膜厚の変化は観察されなかった。

#### 実施例18

幾つかの10.16cm(4")シリコンウェハーにAZ<sup>(R)</sup> 300MF-TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave. Somerville, NJ 08876から入手; AZホトレジスト製品)を下塗りし、次いで脱イオン水で灌ぐ

。実施例 17 に記載の反射防止膜用ポリマーの水溶液を、現像剤を下塗りしたこの 10. 16 cm (4") ウエハーにスピンドルコーティングし、ホットプレートで 200°C で 120 秒間ベーキングして 2000 Å の厚さにした。次いで、このウエハーを、 AZ<sup>(R)</sup> 7805 ホトレジスト (Hoechst Celanese Corporation, 70 Me

ister Ave. Somerville, NJ 08876 から入手される) を塗布し、そして 90°C の温度で 60 秒間ベーキングして 0.3 ~ 0.5 μm (マイクロメートル) の厚さのフォトレジスト膜を得る。2 mJ/cm<sup>2</sup> の線量増分で 11 × 11 露光マトリックスを印刷するために透明な石英レチクル、およびステッパーを誘導するプログラムを使用して、NIKON<sup>(R)</sup> 0.54 NA i-ラインーステッパーで、これらのウエハーを画像形成露光する。露光されたウエハーを、110°C で 60 秒間ベーキングし、そして AZ<sup>(R)</sup> 300MIF-TMAH 現像剤で 35 秒間パドル現像した。膜をクリーンにするために必要とされる最小の線量をドーゼトゥープリント (dose to print) (E<sub>o</sub>) と規定する。E<sub>o</sub> をレジスト膜の厚さの関数としてプロットした時に、正弦曲線、いわゆるスイング曲線が得られる。

反射防止膜 (ARC) 用ポリマーを用いたまたは用いない AZ<sup>(R)</sup> 7805 ホトレジストのスイングレジオを実施例 16 に記載した様に測定しそして次の表に示す。

表 4 :

サンプル	スイングレシオ	スイング低下率 (%)
AZ <sup>(R)</sup> 7805	29.02%	0
実施例 17 の ARC および AZ <sup>(R)</sup> 7805	11.11%	61.7%

実施例 17 の反射防止膜がスイングを効果的に 61.7% 低下させることを明らかに示している。

実施例 19:

シリコンウェハーにフォトレジスト(AZ<sup>(R)</sup> 7805 フォトレジスト)溶液を塗布し、90°Cの温度で60秒ベーキングして約0.5 μmの塗膜厚のフォトレジスト膜を得る。新規のポリマーの水性塗膜をフォトレジストの上に塗布する。

次いでウエハーを i-ライン・ステパーで露光して所望のパターンを得る。次いでこの基体を110°Cで60秒ベーキングし、AZ<sup>(R)</sup> 300MF-TMAH 現像剤で35秒現像する。

この実施例は染色された頂部反射防止膜として新規のポリマー膜を使用することを実証している。

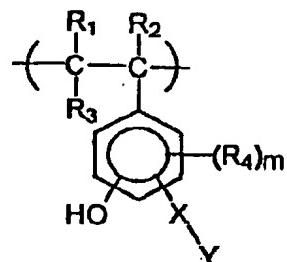
【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年6月26日(1999.6.26)

【補正内容】

請求の範囲

1. a) 下記構造の少なくとも1種類の染料単位:



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり、

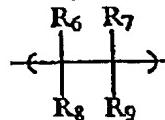
XはR' C=C R'、R' C=NまたはN=CR'であり、ただし、R'はHまたはアルキルであり、

Yはアリール、アルアルキル、ヘテロ環またはアルキルであり、

mは1～3である。]

および

b) 下記式の少なくとも1種類のコモノマー単位:

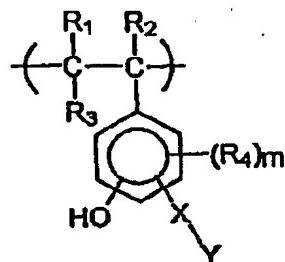


[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩、架橋基であるか

または

R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は一緒になって酸無水物基を形成する。]を含有するポリマー。

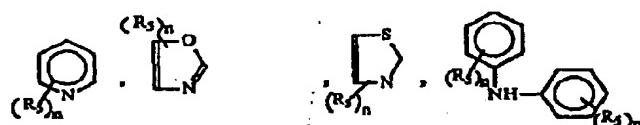
2. a) 以下の構造



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり、

XがN=Nであり、

Yが

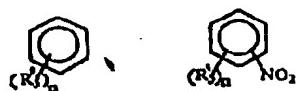


であり、

R<sub>5</sub>は互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、シアノ、ジビニルシアノ、アルキルエーテル、アリール、アルアルキル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、ニトロ、エーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩であり、

nが1～5であるかまたは

Yが式



(式中、R<sub>5</sub>はシアノ、ジビニルシアノ、アリール、アルアルキル、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、スルホナートまたはカルボン酸エステルであり、

nは1～5である)

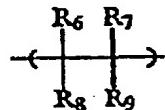
であるかまたは

Yがアセチノレフェニル、アセトアミド、N-(2,4-ジニトロフェニル)-アミノフェニルまたは2-ヒドロキシ-5-(エチルスルホニル)フェニルであり、

mが1～3である。]

で表される少なくとも1種類の染料単位および

### b) 式



[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>が互いに無関係に水素原子、アルキル、アルコキシ、ハログン原子、アルキルエーテル、アミノ、水酸基、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸のまたはスルホン酸のアルカリ塩または架橋基であるかまたは

R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は一緒になって酸無水物基を形成する。]

で表される少なくとも1種類のコモノマー単位を含有するポリマー。

3. ポリマーが約2,500～約1,000,000の範囲内の重量平均分子量を有する請求項1または2に記載のポリマー。

4. 金属イオン濃度がそれぞれの金属イオンについて50ppbより少ない請求項1または2に記載のポリマー。

5. ポリマーが非吸収性でそして非芳香族である1種類以上のビニルモノマーを更に含む請求項1または2に記載のポリマー。
6. ポリマーが架橋性基を持つ1種類以上のビニルモノマーを更に含む請求項1または2に記載のポリマー。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 98/02333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G03F7/09 C08F8/30

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G03F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	GB 622 935 A (NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIIESELSKAB) 10 May 1949 see claims 1-3; examples 1,4,6,7 ---	1-11
X, Y	GB 1 064 470 A (BASF AG) 5 April 1967 see page 1, line 24-31 see page 1, line 50-54 see page 2, line 54-58 ---	1-11
X	US 5 525 457 A (NEMOTO ET AL.) 11 June 1996 cited in the application see claim 1 ---	1-11
A	WO 97 07145 A (T. FLAIN ET AL.) 27 February 1997 see claim 1 ---	1-11
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 August 1998

17/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5810 Patentkant 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thiele, N

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/02333

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 294 680 A (KNORS ET AL.) 15 March 1994 Abstract see claim 1 ---	1-11
P,A	WO 98 07070 A (CLARIANT FINANCE LIMITED) 19 February 1998 cited in the application see claims 1-3 ---	1-11
P,A	WO 98 07071 A (CLARIANT FINANCE LIMITED) 19 February 1998 cited in the application see claims 1-3 -----	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 98/02333

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 622935	A	NONE		
GB 1064470	A	NONE		
US 5525457	A	11-06-1996		NONE
WO 9707145	A	27-02-1997	US 5693691 A	02-12-1997
US 5294680	A	15-03-1994	EP 0583205 A JP 2575589 B JP 6075378 A	16-02-1994 29-01-1997 18-03-1994
WO 9807070	A	19-02-1998	US 5652317 A WO 9807071 A	29-07-1997 19-02-1998
WO 9807071	A	19-02-1998	US 5652317 A WO 9807070 A	29-07-1997 19-02-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ルー・ピンーハン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08807 ブリッジウォーター、スティープ  
ル・チェイス・レイン、473
- (72)発明者 シャン・ジアンフィ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08829 ハイ・ブリッジ、ロビン・レイン、  
2
- (72)発明者 ダメル・ラルフ・アール  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08822 フレミントン、クイムビー・レイ  
ン、8
- (72)発明者 ダラム・デイナ・エル  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08822 フレミントン、コッパー・ペニ  
ー・ロード、41
- (72)発明者 ラーマン・エム・ダリル  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08822 フレミントン、コンコード・リッ  
ジ・ロード、62
- (72)発明者 マカラック・イアン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
07920 バスキング・リッジ、ハンプト  
ン・コート、18